

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-2697

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	②④公告 昭和61年(1986)1月27日
C 08 L 61/06		2102-4J	
C 08 B 15/00		7133-4C	
C 08 G 8/34		2102-4J	
	59/62	6946-4J	
C 08 L 61/20		2102-4J	
C 09 D 3/50		6516-4J	
	3/54	6516-4J	
	3/58	6516-4J	
			発明の数 1 (全3頁)

④発明の名称 バインダー成分の製造法

②特 願 昭56-97628

昭57-36113 公開 65公

②出 願 昭56(1981)6月25日

④昭57(1982)2月26日

優先権主張 ②1980年6月26日③西ドイツ(DE)④P3023914.6

⑫発 明 者	ウオルフガング・ヘツ セ	ドイツ連邦共和国ウイースバーデン・プフリングストボル ンストラセ83
⑫発 明 者	アルベルト・ユンク	ドイツ連邦共和国タウヌスシュタイン・ケーレルスコツプ フストラセ2
⑪出 願 人	ヘキスト・アクチエン ゲゼルシャフト	ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン（番地無 し）
⑭代 理 人	弁理士 江崎 光好	外1名
審 査 官	野 田 民 平	

⑤7 特許請求の範囲

1 フェノールの反応生成物を手体とし、架橋剤により硬化できるバインダー成分の製造法において、フェノールを少量の鉱酸の存在下で、細かくした木と反応させることを特徴とする方法。

反応を木粉を用いて行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 反応を、フェノールに対して0.1～5重量%の硫酸の存在下で行う特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4 反応の前、間又は後にビニル芳香族炭化水素を加える特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、フェノールと木及び場合により更に別の物質との反応により作られる。半合成の合成樹脂を主体とするバインダー成分の製造法並びにその使用方法に関する。

単純な糖又は重合した糖を酸性又は塩基性触媒の存在下でフェノールにより合成樹脂へと転換す

ることは知られている。この糖又は重合した糖は、農作物又は木の形の天然産品からの単離のために、費用のかかる精製法を必要とする。この公知法は、価値の高いバインダーをもたらさず、また特に他の架橋できる或いは架橋できないが可塑化できる合成樹脂と又は金属アルコラートと相容性であるような、被覆用の合成樹脂をもたらさない。

更に、松ののこぎり屑、フェノール及び硫酸からなる、24時間経時した混合物をフェノールレゾールと反応させることが知られている。

別の公知法は、リグノセルロースの水蒸気による処理、抽出、及びフェノール、クレゾール等との縮合について述べている。

15 しかし、これらの方法のどれもフェノール単独の、従つてアルデヒドなしでの反応を含んでいない。さらに、この後二者の方法に従い作られた生成物はフェノール—又はメラミン樹脂と相容性がない。

20 驚ろくべきことに本発明者は、特に成型体及び

被覆のための、フェノールの反応生成物を主体とし、架橋剤により硬化できるバインダー成分を製造する方法において、公知法の欠点は、フェノールを少量の鉱酸の存在下で、細かくされた木好ましくは木粉と反応させる場合に軽減されることを見出した。

フェノールと、精製され、場合により重合した糖と、又はセルロース化合物との公知の反応生成物とは違って、この新規樹脂は、考慮される全ての他の被覆原料物質と異常に著しく相容性である。

一般に、反応は120~200°C好ましくは130~180°Cでかつ有利には触媒量たとえばフェノールに対して0.1~5重量%好ましくは0.3~2重量%の無機酸たとえばリン酸、塩酸、臭化水素酸、好ましくは硫酸の存在下で行われる。

適当なフェノールはたとえばクレゾール、キシレノール、好ましくはフェノールである。従つて本発明においてフェノールとは、これらのものを含めたフェノール類を意味するものとする。

本発明の一実施態様に従い、反応の前、間あるいは後に、ビニル芳香族炭化水素たとえばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、好ましくはスチレンを加えることができる。本発明に従い得られる生成物が他の樹脂と良好な相容性をすでに持っているとしても、ビニル芳香族化合物の添加により相容性が更に良くなる。

本発明に従い得られる合成樹脂は自体では架橋しない。その限りでは、それはフェノール及びアルデヒドから作られるノボラック型のフェノール樹脂と同じである。しかしそれは架橋剤たとえばヘキサメチレンテトラミンの場合によりメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル等により置換されているフェノールレゾール、尿素樹脂、メラミン樹脂等により一緒に架橋され得る。これらの使用のためには、これら他の合成樹脂と生成物との良好な相容性が前提となる。

該樹脂は130~280、好ましくは170~210°Cの温度において硬化されることができる。この際、硬化条件は一般に、加えられた硬化される合成樹脂の硬化温度に従う。

新規樹脂と、上述の架橋剤つまり硬化する合成樹脂との、或はエポキシ樹脂又はウレタン樹脂のような可塑化する合成樹脂との組合せは、高い

化学薬品に対する抵抗性たとえば乳酸、酢酸のような有機酸あるいは魚の罐詰のような食料品において現われ得るアミン、アンモニアのような塩基性物質に対する耐性及び高い弾性を持つ、焼付け塗料のような、硬化された成型物及び被覆の製造のために用いられることができるバインダーを与える。

本発明の一実施態様に従い、本発明に従い得られた生成物を金属アルコラートたとえばアルミニウムプロピラート、一ブチラート、チタンプロピラート、好ましくはチタンブチラートと混合して用いることも出来る。

直上に述べた実施態様によつて、特に美しい、金色の色調をもつ、硬化された被覆を作ることができる。従つてそれは、たとえば鉄、鋼、スズを被せた鋼、スズ、亜鉛及びアルミニウムの金属塗装のために、特に食品包装の内側塗装のための塗料として適している。しかしそれは、他の基体たとえばガラス、セラミック等の被覆材としても適している。

本発明に従い得られる新規バインダー成分のヘキサメチレンテトラミンによる架橋は、硬化できる成型体の製造のために、有機又は無機の不織布のためのバインダーとして、あるいはゴム製品の強化のために適する熱硬化性プラスチック材料を与える。しかし該バインダー成分はそのフェノール性ヒドロキシル基の故に、アルキル化反応剤たとえばエピクロロヒドロリンと反応してエポキシ樹脂を与えることもできる。

以下の実施例において、Tは重量部、%は重量パーセントを意味する。

実施例 1

ヘキサメチレンテトラミンとの架橋のための合成樹脂の製造

攪拌機、温度計、木粉のための配量装置及び還流冷却器を備えられた反応容器内で、940Tのフェノールを液化し、9.4Tの濃硫酸を加え、そして150°Cに加熱する。この温度で、400Tのブナの木粉を1時間に入れる。更に一時間後に全てが溶解したなら、混合物を180°Cに加熱する。この温度で還流下に3時間煮る。

次に4.7Tの酸化マグネシウムを加え、減圧にし、そして最大220°Cの溜り部の温度で、未反応のフェノールを留去する。融点142°C、粘度2180

5

mPa.s/20°C (エチレングリコールモノエチルエーテル中50%)を持つ固体の脆い合成樹脂590Tが得られる。

該樹脂100Tを100Tのエチレングリコールモノエチルエーテルに溶解し、10Tのヘキサメチレンテトラミンを加え、そして該混合物を40°Cで1時間攪拌する。この条件下でヘキサメチレンテトラミンが溶ける。このようにして得た溶液を、その硬化挙動について、いわゆるB時間により試験する (Ullmann, 第18巻、第4版 (1979), 第252ページ参照)。120°CにおけるB時間は10分55秒、150°CにおけるB時間は3分25秒である。

得られた樹脂は、ゴム又は合成樹脂混合物のための強化樹脂として或は成型物のために用いられることができる。

実施例 2

2a 焼付け塗料のための合成樹脂の製造。

実施例1と同じ装置に1175Tのフェノールを13.3Tの濃硫酸と共に入れ、160°Cで500Tのブナ木粉を導入する。160°Cで3時間で溶解し、その際に、取りつけた冷却器で255Tの留出物が分離される。

次に還流にし、そして1300Tのステレンを1時間で加える。160°Cで2時間の後反応の後に、反応生成物 (Ansatz) を300Tのキシレンと300Tのエチレングリコールモノエチルエーテルとの混合物に溶解して、3253Tの樹脂溶液を得る：

残渣 (1時間/135°C) は75.5%であり、2460Tの固形樹脂含量に相当する。

この樹脂溶液に260Tのチタンブチレート並びに希釈剤として174Tのキシレンと174Tのエチレングリコールモノエチルエーテルを加える。最後に、3820Tの収量で塗料合成樹脂溶液が得られる：残渣66% (1時間/135°C)、粘度3280mPa.s/20°C。

この合成樹脂溶液は安定であり、長期貯蔵の際にもその粘度が本質的でない程度にのみ変る。貯蔵安定性を評価するために、この合成樹脂溶液の試料を50°Cで7日間貯蔵する。その際に、3420mPa.s/20°Cへの粘度上昇が起きた。従つて、該樹脂溶液は、貯蔵安定性が良好である。

2b 焼付け塗料の製造

この樹脂から、ジフェニロールプロパン及びエ

6

ピクロルヒドリンを原料とする市販のエポキシド樹脂 (融点125~132°C (Du-rans)、エポキシ当量1700~2000) の50T、tert.-ブチルフェノールとホルムアルデヒドを原料とするレゾール (粘度80~150mPa.s/20°C、エチレングリコールモノエチルエーテル中40%) の30T及び得られた樹脂溶液10Tを、100Tのエチレングリコールモノエチルエーテルに混合ないし溶解することにより、罐詰塗料樹脂が作られる。この塗料は、更にエチレングリコールモノエチルエーテルにより、14DIN秒の浸漬粘度 (Tauchviskosität) に調節される。

この塗料によつて、スズを被覆したブリキの板を浸漬塗装し、溶媒の乾燥後に190°Cで30分間焼付ける。

得られた塗膜は、美しく金色の色調の点で優れており、殺菌試験における2%酢酸に安定であり、2%硫化ナトリウム溶液に安定であり、かつ良好に型づくりできる。

上述の塗料の処方において、本発明に従う樹脂を抜かすならば、他の点では同等の特性をもつがしかし罐詰の内面塗装の際には望ましくない、明るい、黄色がかつた色調をもつ塗装が得られる。

比較例

25 V1

実施例1と同じ装置で、500Tのフェノール、5Tの濃硫酸及び150Tのセルロースを160°Cで溶解し、そして実施例2のように処理する。

この樹脂の、エチレングリコールモノエチルエーテル中の50%溶液はチタンブチレートと相容性でない。得られた樹脂を実施例2におけるように、692Tのステレンによりアルキル化し、そして得られた生成物をエチレングリコールモノエチルエーテルに50%で溶解する。この溶液もまたチタンブチレートと相容性でない。

35 V2

500Tのフェノール、5Tの濃硫酸及び150Tの微粉状の蔗糖を比較例V1におけるように、互に反応させ、反応生成物のメタンブチレートとの相容性を試験する。相容性は無い。残りの樹脂を比較例V1におけるようにステレンでアルキル化する。この樹脂の溶液は、チタンブチレートと相容性でない。